



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 260 ✓

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 05 82
(21) PV 3649-82

(51) Int. Cl.³

C 08 L 77/02,
C 08 K 3/02

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

MAŘÍK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA,
LOYDA MILOSLAV ing., NERATOVICE,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc. CSc., KRALUPY NAD VITAVOU,
GROSS PETR ing., VRBNO POD PRADĚDEM,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. Dr. Sc.,
ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy aniontového polyamidu nebo kopolyamidu
v neheřlavé úpravě

Vynález se týká způsobu přípravy aniontového polyamidu nebo kopolyamidu na bázi laktamů ω -aminokyselin v nehořlavé úpravě pomocí červeného fosforu.

Požadavky na úpravy plastů v nehořlavé úpravě pro nejrůznější aplikace rok od roku stoupají. Totéž platí o polyamidech. U nich je dosahováno požadované úpravy nejčastěji využitím modifikačního účinku vybraných látek. Bylo prokázáno, že dosažený efekt je závislý nejen na volbě modifikační látky a její koncentraci, ale i na struktuře polyamidu.

Dosud se modifikace polyamidů prováděla modifikací reakčního systému nebo dodatečnou úpravou polyméru. Modifikace reakčního systému je spojena zpravidla řadou problémů neboť v mnoha případech není zvolený retarder inaktivní vůči zvolenému katalytickému systému a ovlivňuje přímo průběh polymerace. Vedle řady látek našel uplatnění i červený fosfor a byly nalezeny podmínky pro jeho využití.

Dodatečná úprava polyamidu je ve většině případů provedením podstatně jednodušší než cesta přímé syntézy pro přípravu retardovaného materiálu.

Pro přípravu retardovaného polyamidu se používá celá řada retardérů na bázi látek obsahujících halogeny, dusík. Dále pak k nim patří např. anorganické sloučeniny, syntetické pryskyřice, polymery se zabudovaným křemíkem atd. Nejčastěji jsou však využívány sloučeniny obsahující fosfor a halogeny. Důvodem je skutečnost, že jsou účinnější než anorganické sloučeniny, lze je proto použít v menším množství a tudíž nezhoršují podstatně fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Velmi účinným retardérem hoření se ukázal červený fosfor. Vzhledem k tomu, že pro zpracování polyamidů jsou nutné zvýšené teploty, je zapotřebí využívat fosfor velmi vysoké čistoty nebo ho stabilizovat /NSR pat. 1 931 387, 1970; US pat. 3 806 488, 1974; NSR pat. 2 703 052, 1978/. Červený fosfor se dosud používal ve vyšších koncentracích a to od 3 do 10 hmot. % a ve většině případů v kombinaci např. s pryskyřicemi nebo polykarbonáty /Fr. pat. 2 314 221, 1977; Fr. pat. 2 314 216, 1977; NSR pat. 2 754 491, 1979; 2 646 835, 1978; 2 428 758, 1976/. Zvýšeného odporu proti elektrickému oblouku bylo dosaženo kombinací červeného fosforu a fenolovou pryskyřicí a kysličníkem kadeňnatým /NSR pat. 2 745 076, 1978/.

Jsou známy i kombinace červeného fosforu s některými polymerními materiály, jako polyetylentereftalátem a nízkomolekulárním polyetylenem /NSR pat. 2 650 924, 1978; 2 408 488, 1975/.

U těchto dosud známých postupů pro dosažení retardované úpravy polyamidu je zapotřebí vyšší koncentrace červeného fosforu a ve většině případů v kombinaci s dalšími látkami. Jedná se o modifikace polyamidů připravovaných hydrolytickou polymerací. Pro polymeraci a kopolymeraci laktamů ω -aminokyselin využívající aniontový mechanismus polymerace a vedoucí ke polyamidům resp. kopolyamidům se sníženou hořlavostí byl navržen postup chráněný A.O. 212 645, podle kterého se přidává červený fosfor přímo do výchozí polymerační násady. Získané materiály dosahují požadované nehořlavé úpravy, avšak mají velmi úzkou oblast zpracovatelských podmínek a to vede k tomu, že často nelze zajistit konstantní fyzikálně-mechanické vlastnosti produktu.

Tyto nedostatky odstraňuje řešení podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se červený fosfor k aniontovému polyamidu nebo kopolyamidu přidává po polymeraci při teplotě 5 až 30 K nad jeho bodem tání v množství od 0,1 do 1 hmot. %, vztaheno na hmotnost polymeru. Je výhodné, jestliže se současně s červeným fosforem přidává k polymeru flegmatizátor, s výhodou difenylisopropylfosfát, v množství od 0,1 do 10 násobku hmotnosti přidávaného červeného fosforu.

Výhodou postupu podle vynálezu je prakticky řádově nižší potřebná koncentrace retarderu hořlavosti než u dosud známých postupů. To se příznivě promítá jak do ekonomiky procesu, tak do minimálního ovlivnění konečných fyzikálně mechanických vlastností modifikovaného polymeru. Oproti postupu s přidavkem fosforu do výchozí polymerní násady, odpadají především potíže jak s vlastní technologií přípravy, tak se zpracováním konečného produktu.

Vynález a jeho účinky jsou blíže vysvětleny pomocí dále uvedených příkladů jeho provedení.

Příklad 1

V jednošnekovém extruderu bylo postupně při teplotě 503 ± 3 K smíseno 50 kg přírodního typu alkalického polyamidu-6 o obsahu vodouextrahovatelných podílů 1,2 %, obsahu vlhkosti 0,1 hmot. %, bodu tání 490 K a polymeračním stupni 150 s 0,3 kg 97,5% červeným práškovým fosforem.

Získaný polymer byl hodnocen zkouškou žhavou smyčkou při 960°C a vyhověl parametrům nehořlavého materiálu /zháší po 5 s/. Měrný povrchový odpor $5,06 \cdot 10^{11} \Omega$ a vnitřní odpor $5,1 \cdot 10^{12} \Omega$ cm činil podle ČSN 346 460 a napětí 500 V ss.

Příklad 2

V extruderu bylo při teplotě 480 až 495 K smíseno postupně 100 kg alkalického kopolyamidu 6-kaprolaktamu s 12-lauroolaktamem /95 mol %, 5 mol %/ vstřikovacího typu s 0,5 kg rozdrčené taveniny 6-kaprolaktamu /30 % hmot/ s 98,1% červeným fosforem v přítomnosti 1% difenylisopropylfosfátu jako flegmatizátoru. Uvedená směs složek byla před přetavením v extruderu promísena v bubnovém mísiči. Elektrická pevnost dle ČSN 346 463 činila 12,2 kv/mm; zkouška odolnosti proti plazivým proudům podle ČSN 345 611 zk.122 při zkušebním napětí 175 V a 50 Hz, kapky z výše 40 mm v intervalu 30 ± 5 sec - naměřená průměrná hodnota 80 kapek. Materiál vyhověl zkoušce žhavou smyčkou a nevykazoval změn fyzikálně-mechanických parametrů.

Vynález je použitelný při výrobě umělých hmot u nichž se kladou nároky na odolnost vůči zvýšenému tepelnému zatížení, například při výrobě součástí nebo materiálů určených pro elektrotechnický průmysl.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy aniontového polyamidu nebo kopolyamidu v nehořlavé úpravě na bázi laktamů (ω)-aminokyselin za přídavku červeného fosforu, vyznačený tím, že se červený fosfor k aniontovému polyamidu nebo kopolyamidu přidá po polymeraci při teplotě 5 až 30 K nad jeho bodem tání v množství od 0,1 do 1 hmot. %, vztaženo na hmotnost polymeru.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se s červeným fosforem k polymeru přidává i flegmatizátor, s výhodou difenylisopropylfosfát, v množství od 0,1 do 10 násobku hmotnosti přidávaného červeného fosforu.